

訂正有り

⑤日本特許庁(JP) ①特許出願公開

⑥公開特許公報(A) 平2-233758

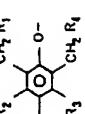
⑦Int.Cl.  
C 08 L 71/12  
識別記号 LQN  
⑧内査番号 7821-4J  
⑨公開 平成2年(1990)9月17日  
⑩審査請求 未請求 請求項の数 3 (全19頁)

$$\frac{0.05 \leq \frac{(5)}{(1)+(2)+(3)+(4)}}{100 \leq 40} \times$$

およびバラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェノール化合物の残基Qおよび/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換されたQを表わし、Q'を結合した2つのボリフェニレンエーテル鎖は同じでも異なっていてもよい。)

2) 燃焼開始組成物硬化体と耐燃化材とから成る硬化組成物であって、該耐燃化材脂組成物硬化体が、(1)クロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該耐燃化脂組成物硬化体を算出しして0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ

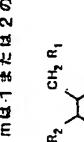
(ii) テカプロモジフェニレンエーテルおよびアンチモン系阻燃剤を含有しており、かつ(iii)熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリルシラスレートおよび/またはトリアリルシラスレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤の二種類組成比が次の不等式を満たし、



(II)

基準として(a)成分が98～40重量部、(b)成分が2～60重量部、(c)成分が1～50重量部、(d)成分为0.1～50重量部であることを特徴とする耐燃化複合材料。

Q'—(J')—H<sub>n</sub> (I)  
(式中、nは1または2の整数であり、J'は一般式



(II)

1) 固化性耐燃化脂組成物と基材とから成る耐燃化複合材料であって、該耐燃化脂組成物が、(a)下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂であって、次式

アリル基および/またはプロパルギル基で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均重量率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ボリフェニレンエーテル樹脂、平均重換率=アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数/アリル基の全モル数×100(x)

(b) トリアリルシラスレートおよび/またはトリアリルシラスレート(c) テカプロモジフェニレンエーテル、および(d) アンチモン系阻燃剤を含有しており、(a)と(b)との和100重量基が

(5) はそれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムの二種類を表わす。)

かつ(iv)該耐燃化脂組成物をクロロホルムにより23°Cで12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該耐燃化脂組成物が次の二級式(II)で表わされる甲位および、トリアリルシラスレートおよび/またはトリアリルシラスレートを含むことを特徴とする耐燃化複合材料。

ルソシアスレートおよび/またはトリアリルシリソシアスレートが熱分解生成物として生成し、かつ(5)①～⑤の二種類組成比が次の不等式を満たし、

(5) はそれ熱分解生成物成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムの二種類を表わす。)

かつ(v)該耐燃化脂組成物をクロロホルムにより23°Cで12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該耐燃化脂組成物が次の二級式(II)で表わされる甲位および、トリアリルシラスレートおよび/またはトリアリ

ルシアヌレートを含むことを特徴とする樹脂体。

(従来の技術)

近年、通電用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は新しいものがあり、それに伴つて材料の面でより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、耐候性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、伝来からフェノール樹脂やエボキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした開発や検討が行なわれた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を有している。

3. 発明の詳細な説明

(従来上の利用分野)

本発明は、熱硬化樹脂材料に因し、より詳しくは、優化せかつ耐燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料に関する。

さらに本発明は、優化した複合材料を硬化して得られる優化熱硬化複合材料、並びに該熱硬化複合材料と金具部とから成る樹脂体に関する。

本発明のポリマーは200℃以上の高温に曝されると形状を保たず、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回路用として形成された樹脂の剥離を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族化水素化合物やハロゲン官能化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの樹脂に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐候性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの樹脂中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させたポリフェニレンエーテルとして利用すべき方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は考案されていない。

Kuriharaは、優化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェノールまた

は2-ジアリルフェノールの混合体をJournal of Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に示している。しかしながら、これらの単独で低分子量のものはしかばれず、しかも導かれた

プリント基板材料として使用するにはなお商品性の改善が不十分である、(2)耐燃性に劣るという問題点があつた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた既知特性を生かしつつ、優れた耐燃性と耐燃性の付与された新規な複合材料を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上述のような課題を解決し、優れた耐燃性と耐燃性の付与された新規な複合材料を供給するべく以下の段階を経た結果、本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

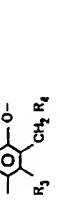
(発明の第1号)、優化性樹脂化樹脂組成物と基材とから成る熱硬化樹脂組成物であつて、該樹脂化樹脂化樹脂組成物が、(a)下記一般式 (I) から算出的に構成される優化性ポリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均面積率が0.1モル%以上100モル%以下である優化性

(ここに、R<sub>1</sub>・R<sub>2</sub>・R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なっていてもよい。)

フタリルイソシアヌレートおよび/またはアリル基および/またはプロパルギル基の全モル数 × 100(%)

(b) トリアリルシラヌレート、(c)テトラモリソニアリルエーテルおよび(d)アンチモン系無機剤を含有しており、(a)と(b)の和100モルを基準として(a)成分が38～40重量割、(b)成分が2～60重量割、(c)成分が1～50重量割、(d)成分が0.1～50重量割であることを特徴とする複合材料を提供する。

(式中、mは1または2の整数であり、J'は一



はフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。即ち、このようにして導入されたビニル基は弯曲性の拘束鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテル樹脂に結合するため、優化性は可燃性に不足し、極めて難い材料となって実用に耐えられない。又このポリマーは架橋反応性が強く、架橋に300℃以上のお高溫を必要とするという欠点を有している。

以上のような問題点を解決するため、本発明者は先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重結合あるいは二重結合を含むポリフェニレンエーテルを採用し、これらが優化可能であること、そして得られる優化体は芳香族化水素化合物やハロゲン官能化水素化合物に不溶であり耐熱性電気特性を有する(特願昭62-224166号、昭62-224167号、昭62-269459号、同62-271983号を参照)。しかしながらこれらの優化体は、(1)トリクロロエチレンで蒸煮すると不溶ではあるものの崩れや反りが生じるため、

ポリフェニレンエーテル樹脂、平均面積率=アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数 × 100(%)

(b) トリアリルシラヌレートおよび/またはアリル基および/またはプロパルギル基のオルト位であり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2のときQ'は一分子中に2個のフェノール位を有する単位を含むポリフェニレンエーテルであり、(a)と(b)の和100モルを基準として(a)成分が38～40重量割、(b)成分が2～60重量割、(c)成分が1～50重量割、(d)成分が0.1～50重量割であることを特徴とする複合材料を提供する。

(式中、mは1または2の整数であり、J'は一

半導体とから成る熱硬化樹脂組成物であつて、該樹脂化樹脂化樹脂組成物が、(a)下記一般式 (I) から算出的に構成される優化性ポリフェニレンエーテル樹脂であつて、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均面積率が0.1モル%以上100モル%以下である優化性

本発明の第2は、熱硬化樹脂組成物化体と基材とから成る優化性樹脂化樹脂組成物であつて、該樹脂化樹脂組成物化体が(I)クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物から成

## 特開平2-233758 (5)

り、かつ (ii) テカブロモタフエニルエーテルおよびアンチモン系触媒を含有しており、かつ (iii) 烷分岐クロスマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④トリアリルシラスレートおよび⑤トリアリルシラスレートおよび⑥またはトリアリルシラスレートを含むことを特徴とする液化触媒複合材料を提供する。

最後に本発明の第3は、液化触媒複合物化成物として生成し、かつこれら①～⑤のビーグ面積比が次の不等式を満たし、

$$(5) \frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーグ面積を表わす。)

かつ (iv) 液化触媒複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂および⑥またはトリアリルシラスレートが熱分解して生成し、かつこれら①～⑤のビーグ面積比が次の不等式を満たし、

$$(5) \frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーグ面積を表わす。)

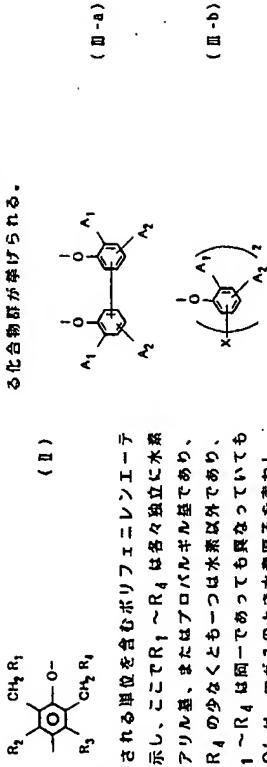
かつ (iv) 構成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成分の量が液化触媒複合物化成物として0.1重量%以上10重量%以下であり、かつ

以上の3つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第1である液化触媒複合材料の (a) 成分として用いられる液化触媒ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式 (I) から実質的に構成されるアリル基およびまたはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルであって、次式 (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのビーグ面積を表わす。)

かつ (iv) 構成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂成分の量が液化触媒複合物化成物として0.1重量%以上10重量%以下であり、かつ (iv) 極性溶媒抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂および⑥またはトリアリルシラスレートおよび⑦またはトリアリルシラスレートを含むことを特徴とする。

る化合物群が挙げられる。



で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂を示し、ここで R<sub>1</sub> ～ R<sub>4</sub> は各自独立に水素原子、アリル基、またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub> ～ R<sub>4</sub> の少なくとも一つは水素以外であり、かつ R<sub>1</sub> ～ R<sub>4</sub> は同一であっても異なっていてもよい。Q' は、m が 1 のとき水素原素を表わし、m が 2 のときは一分子中に 2 回のフェノール性水素基を持ち、フェノール性水素基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する 2 官能性フェノール化合物の残基およびノまたは、アリル基およびノまたはプロパルギル基で置換されたキル基を表わす。また m が 2 のとき、Q' と結合した 2 つのフェニル基、カルボニル基を表わし A<sub>2</sub> と表す。A<sub>2</sub> と X の結合位置はすべてフェノール性水素基のオルト位およびパラ位を示す。)

(式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は同一または異なる放散致化水素基およびそれらの置換基を含む 1 ～ 4 の直鎖状アルキル基を表わし、X は脂肪族放散致化水素基および芳香族放散致化水素基およびそれらの置換基を含むアラルキル基を表わす。)

（式中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は同一または異なる放散致化水素基およびプロパルギル基を表わし、X は脂肪族放散致化水素基および芳香族放散致化水素基およびそれらの置換基を含むアラルキル基を表わす。）

（式中、m は 1 または 2 の整数であり、J は次の二般式で表わされる单体から成るポリフェニレンエーテル類であり、

$$\text{Q}'-\text{---}-\text{J}'-\text{H} \quad (\text{I})$$

（式中、m は 1 または 2 の整数であり、J は次の二般式で表わされる单体から成るポリフェニレンエーテル類であり、

$$\text{H}-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \quad (\text{II})$$

等が挙げられる。

一般式 (I) の液化触媒ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ボリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)をアリル基およびノ

$m$ が1のときはQは水素原子を表わし、 $m$ が2のときはQは硝基 $-NO_2$ を表わす。) (Ⅲ-a)、(Ⅲ-b)の2官能性フェノール化合物の構造を表わす。) の2官能性フェニレンエーテルを有機金属で表わされるボリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程および、アリルハライドおよび/またはアロバルギルハライドで置換反応する工程より成る方法を示す。また、第2の製造方法として、一般式

$$O^{\prime\prime} \longrightarrow J - H$$

(式中、mは1または2の整数であり、J'は一般式

$$R_4 - CH_2 R_3$$

$$O-$$

$$R_1 - CH_2 R_2$$

(ここで、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は各々独立に水素原子またはアリル基であり、 $R_5 \sim R_8$ の少なくとも1つはアリル基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ は同一でも異なっていてもよい。) で表わされる単位を含むボリフェニレンエーテル

上50モル%以下の範囲である。ここで昔う平均置換率とは、フェニル基の全モル数に対するアリル基および/またはアロバルギル基の全モル数の比として定義され、最大で400モル%である。平均置換率が0.1モル%を下まると後述するキヤスティング法による成膜性が低下したり、硬化後の耐熱性の改善が不十分となるので好ましくない。また100モル%を超えると硬化後に非常に悪くなるのでやはり好ましくない。

本発明の第1である燃焼複合材料の(b)成分として用いられるトリアルソアスレート(IV)およびトリアルシアヌレート(V)はそれぞれ単独で用いられるだけではなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。

本発明の第1である燃焼複合材料の(c)成分として用いられるデカロモジフェニルエーテルとは、次の構造式で表される3官能性モノマーである。

$$CH_2 - CHCH_2 \begin{array}{c} O \\ | \\ N \\ | \\ N \\ | \\ O \\ | \\ CH_2 - CH - CH_2 \end{array}$$

$$(IV)$$

一般式(I)の硬化性ボリフェニレンエーテルの分子量については特に制限されず、低分子量から高分子固体まで使用できるが、特に30C<sub>18</sub>～50C<sub>18</sub>で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C$ が0.2～1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を用いるにあつたては、一般式(I)の硬化性ボリフェニレンエーテル自体のアリル基、全芳香族ポリアミド樹脂などの合成樹脂から切られる紙布または不織布；紗布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；ガーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙・ガラス混練紙など

するので好ましくない。

燃焼剤である(c)成分の配合割合は、(c)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100モル%に対し0.1～50モル%、より好ましくは5～30モル%の範囲で用いられる。(c)成分が1モル%未満では粘度が付与されず好ましくない。逆に30モル%を越えると燃電特性、耐熱性、機械特性が低下

$$CH_2 - CHCH_2 \begin{array}{c} O \\ | \\ N \\ | \\ N \\ | \\ O \\ | \\ CH_2 - CH - CH_2 \end{array}$$

$$(V)$$

するので好ましくない。

燃焼剤である(c)成分の配合割合は、(c)成分と(b)成分の配合割合や、基材の量に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100モル%に対し0.1～50モル%、より好ましくは5～30モル%の範囲で用いられる。(c)成分が1モル%未満では粘度が付与されず好ましくない。逆に30モル%を越えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。逆に60モル%を超えると燃電特性や燃焼性が低下しない。逆に60モル%を超えると燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(d)成分が2重量%未満では耐熱品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(d)成分が2重量%未満では耐熱品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(d)成分が2重量%未満では耐熱品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(d)成分が2重量%未満では耐熱品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

(d)成分が2重量%未満では耐熱品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量%を超えると燃電特性や燃焼性が低下し、また硬化性においと燃電特性や燃焼性が低下しない。

本発明の燃焼複合材料の(d)成分として用いられるアンチモン系難燃助剤の貝殻的な割合として(a)成分が38～40重量%、より好ましくは93～60重量%の範囲であり、(b)成分が2～60重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲である。

して0.1~10重量%の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量%の範囲である。開始剤が0.1重量%未満では硬化が十分行なわれず、耐薬品性が不十分となるので好ましくない。逆に10重量%を超えると、開始剤が貯存して露電性を低下させたり脆い材料となるため好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンソイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、2-5ジメチルヘキサン-2-5ジ(2-ブチルバーオキド)、2-5ジメチル-2-5ジ(2-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3、ジ-2-ブチルバーオキシド、2-ブチルクミルバーオキサイド、α、α-ビス(2-ブチルバーオキシ-m-メトキシプロピル)ベンゼン、2-5ジメチル-2-5ジ(2-ブチルバーオキシ)-ヘキサン、タクミルバーオキサイド、ジ-2-ブチルバーオキシソフタレート、2-ブチルバーオキシベンゾエート、2-2ビス(2-ブチルバーオキシ)アクリル酸、アラミド樹脂、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスペクト繊維、カーボンプラック、シリカ、アルミナ。

本発明の硬化性複合材料は、その用途に応じて所持の性能を付与する目的で木素を損ねない複数の量の天然材や低燃焼剤を配合して用いることができる。天然材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド樹脂、カーボン繊維、ポロン繊維、セラミック繊維、アスペクト繊維、カーボンプラック、シリカ、アルミナ。

本方法により硬化することによって得られるものであり、(a) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂、(b) トリアルキシソフタレートおよびノマまたはトリアルクミルアスレート、(c) デアロモジニルエーテル、およびアンチモン系難燃助剤を含有する硬化性難燃性樹脂層成形物の硬化体とから構成されたものである。

既述の硬化性複合材料の層底成分がポリフェニレンエーテルでは溶媒成形がほどんど認められないのに対し、本発明においては平滑で表面にべたつきのない複合材料が得られ、取り扱いが容易である。第2の特徴は貯蔵安定性に優れる点であり、ゲル化することなく貯蔵保存のポリフェニレンエーテルでは溶媒成形がほどんど認められないのに対し、本発明においては平滑で表面にべたつきのない複合材料が得られ、取り扱いが容易である。第3の特徴は貯蔵安定性に優れるため、熱成形が行いややすい点にある。そして第4の特徴は優れた耐薬品性である。

次に本発明の第2である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第1として述べた難燃性複合材料を加熱す

性ガス雰囲気下、590°Cで4秒間熱分解すると、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアルキシソフタレートおよびノマまたはトリアルクミルアスレートの5種類ないしは6種類の特徴的な熱分解生成物が生成し、これらの生成量の割合が大きくなると、それに対応して①~⑤の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不等式で計算される出が0.05未満の場合には、トリアルキシソフタレートおよびノマまたはトリアルクミルアスレート⑤の量が不足し、耐薬品性の改善が不十分となつて好ましくない。逆に不等式の値が40を超えると、異常性や難燃性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられた熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に規定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱炉法、高周波炉熱分析法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波炉熱分析法(キュリーポイントバイオライサー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で可操作性があるため本分析に最適である。

本発明の熱分解ガスクロマトグラム(FTD)においてはそれを熱分解成分①~⑤に匹敵する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表す。上記の熱分解生成物のうち①~④はポリフェニレンエーテルに匹敵する生成物であり、その生成量については例えば、Journal of Applied Polymer Science誌、第22卷、2891頁(1978)に詳細に報告

されている。

本発明の第1として説明した難燃性複合材料中のトリアルキシソフタレートおよびノマまたはトリアルクミルアスレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①~⑤の生成量に対する⑤の生成量が増大する。先の不等式で計算される出が0.05未満の場合には、トリアルクミルアスレートおよびノマまたはトリアルクミルアスレート⑤の量が不足し、耐薬品性の改善が不十分となつて好ましくない。逆に不等式の値が40を超えると、異常性や難燃性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラム(FTD)であり、質量分析法(IMS)と併用して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的としてFID-EI型検出器(FID-IR)を経由して熱分解ガスクロマトグラムと共通して利用できる。

本発明の熱分解ガスクロマトグラムとして熱分解成分の相対成分の構造を示す。本発明の熱分解ガスクロマトグラム非燃出性ボリフェニレンエーテルを除むる他の構成成分は、クロロホルム抽出物の構成である。本発明の熱分解複合材料における樹脂成分は、クロロホルム非燃出性ボリフェニレンエーテルを除くとクロロホルム抽出物ボリフェニレンエーテル樹脂相成分とから成り、このうちクロロホルム抽出性ボリフェニレンエーテル樹脂相成分の量をクロロホルム抽出率により決定する。ここで各クロロホルム中に23°Cで12時間浸漬して得られる量であり、クロロホルム没液前樹脂成分の量を基準として次式に使って計算される。

用できるのは、熱伝導型検出器(TCD)と水

## 特開平2-233758 (11)

クロロホルム抽出率一  
クロロホルム - 溶液後  
抽出物の量さ  
クロロホルム没透前の量さ

$$\times 100(\%)$$

クロロホルム抽出率の算式

抽出率は10個以上は下であり、より好ましくは  
0.01個以下である。0.01個以上は好ましくない。

未燃の場合は、溶渣体が残くなり好ましくない。

逆に10個以上を越えるときは可燃性が不十分で  
ありやはり好ましくない。クロロホルムに抽出さ  
せる可燃化複合材料の形状としては、クロ  
ロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状ま  
たは粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出物の測定は、クロロホルム  
の代りに重クロロホルムを用いて行うことでも  
あるが、この場合抽出物の重クロロホルム溶液の  
NMRスペクトルを測定することにより、クロロ  
ホルム抽出性ポリエニレンエーテル樹脂成物  
の成分およびその構造を知ることが可能である。  
ポリエニレンエーテル樹脂成物の組成は、必



(II)

い。すなわち、あらかじめ熱固成形して得た未燃化あるいは半固化の複合材料を、熱処理または別の方針で処理することによって変化させることができる。成形および硬化は、温度 100~350 °C、圧力 0.1~1000kg/cm<sup>2</sup>、時間 1 分~5 時間の範囲。より好ましくは、温度 150~300 °C、圧力 1~500 kg/cm<sup>2</sup>、時間 1 分~3 時間の範囲で行なはよい。

本発明の硬化複合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に規定されものではないが、基材 5~90重量%、より好ましくは 10~80重量%、さらに好ましくは 20~70重量%に対し、樹脂成分を 95~10重量%、より好ましくは 90~20重量%、さらに好ましくは 60~30重量%とするのがよい。基材が 5重量%より少くなくなりと硬化複合材料の硬化性の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90重量%よりも多くなると硬化複合材料の耐燃性や燃焼性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第 2 である硬化複合材料の特徴をまとめると、まず第 1 はその固形率が 50%以上である。その固形率が複合化された燃焼性である。一般に樹脂と樹脂が複合化された系では、燃焼性の場合はと比較すると、燃焼性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、燃焼部と燃焼助剤の組み合わせを粗適化することにより、他の物性を全く低下させることなく得られた燃焼性を付与することに成功した。

本発明の第 2 の特徴は、その固形率が複合化された系では、その固形率が複合化された系では、燃焼部と燃焼助剤の組み合わせを粗適化することにより、他の物性を全く低下させることなく得られた燃焼性を付与することに成功した。

本発明の第 3 の特徴は、ポリエニレンエーテルシラヌスレートを含まないポリエニレンエーテルのみの硬化複合材料が、トリクロロエーテル中の蒸気浴により遅く燃焼し、外因の炎がはなはだしいのにに対し、本発明の複合材料は同じ処理を施しても燃焼は小さく、外因の変化も認められなかつた。

本発明の第 4 の特徴は、ポリエニレンエーテルの固形率が燃焼特性（燃焼速度、低燃點等）が異なるのでないといふことである。

また第 4 の特徴として、ハンダ耐燃性、環境強度、および寸法安定性（X-Y 並びに Z 方向）に優れていることが挙げられる。ハンダ耐熱試験に於いては、260 °C のハンダ浴の上で 120秒間加熱を経ても何ら外因の変化は認められなかつた。さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリエニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリクロロエーテル樹脂中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴もある。

これらの特徴はいずれも、この硬化複合材料がプリント基板材料、特に多層版の材料として有利に使用できることを示している。

最後に本発明の第 3 である樹脂体について説明する。この樹脂体は、本発明の第 2 として上で説明した硬化複合材料と金属性から成る基體

すしももとの燃焼化複合材料の樹脂成分の組成と一致するわけではなく、一般式 (I) で表わされるポリエニレンエーテルとトリアリルソルビヌレートの比率は限らない。また一般式 (I) で表わされるポリエニレンエーテルの平均燃焼率についても、本発明の第 1 に示した (a) 成分の燃焼性よりも、(b) 成分の燃焼率に一致する。

本発明の第 1 として述べた燃焼化複合材料によるポリエニレンエーテルの平均燃焼率についても、本発明の第 1 に示した (a) 成分の燃焼性よりも、(b) 成分の燃焼率に一致する。これは燃焼化複合材料を複数個重ね合わせ、加熱加圧下に各樹脂を接着せしめるところによつて得ることができる。この系金属性は、表面に張りつけられることもできる。また本発明の第 1 で述べた (a) ~ (d) 成分よりなる樹脂相成物をフィルム状に風乾したものと上述の燃焼化複合材料と組合させて用いてもよい。

これらは、一重接觸優化させた樹脂体どうし、あるいは樹脂体と金属箔上上の樹脂相成物のフィルムや燃焼化複合材料を介して接觸し、新たに樹脂相成物を得ることも可能である。金属性の接着剤には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エボキシ系、アクリル系、フェノール系、シアンアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限られない。

本発明の第 3 である樹脂体について説明する。この樹脂体は、本発明の第 2 として上で説明した硬化複合材料と金属性から成る基體である。本発明に用いられる金属性としては、銀、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に規定されないが、5~200 μm、より好ましくは 5~100 μm の範囲である。

本発明において燃焼性成分として用いられてゐるデカブロモシフェニルエーテルとアンチモン系阻燃助剤は、例えば X-Z 軸を用いる種々の分析方法に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ

い。すなわち、あらかじめ金型成形として切た未硬化あるいは半硬化の樹脂体を、熱処理または別的方式で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100~350 °C、圧力 0.1~1000kg/cm<sup>2</sup>、時間 1 分~5 時間の範囲、より好ましくは、温度 150~300 °C、圧力 1~500 kg/cm<sup>2</sup>、時間 1 分~3 時間の範囲で行えればよい。

本発明の樹脂体における基材と樹脂成分の配合比は特に限られるものではないが、基材 5~90 重量%、より好ましくは 10~80 重量%、さらに好ましくは 20~70 重量%に対し、樹脂成分を 95~10 重量%、より好ましくは 90~20 重量%、さらに好ましくは 80~10 重量%とするのがよい。

基材が 5% より少なくなると樹脂体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90 重量% より多くなると樹脂体の溶離特性や燃焼性が劣り好ましくない。

本発明の樹脂体は、本発明の第 2 として述べた硬化樹脂化複合材料と金型とともに樹体で

あるので、その特徴および分析方法は本発明の第 2 の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第 3 である樹脂体の特徴としては、本発明の第 2 で述べた硬化樹脂化複合材料の特徴がそのまま当てはまる。

本発明の樹脂体における基材と樹脂成分の配合比は特に限られるものではないが、基材 5~90 重量%、より好ましくは 10~80 重量%、さらに好ましくは 20~70 重量%に対し、樹脂成分を 95~10 重量%、より好ましくは 90~20 重量%、さらに好ましくは 80~10 重量%とするのがよい。

基材が 5% より少くなると樹脂体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90 重量% より多くなると樹脂体の溶離特性や燃焼性が劣り好ましくない。

(実験例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれら実施例に限定するものではない。

(以下 TAC と略称する) を用いた。また実施例 5 では目付 105g / m<sup>2</sup> のガラスクロスを用いて基材の重量分率が 50% の硬化樹脂化複合材料を得た。いずれも成形性と耐熱安定性に優れたものであった。

#### 硬化樹脂化複合材料および樹脂性

上記の方法で切た硬化樹脂化複合材料を所定数量ねじ合わせ、その両面に 35 μm の樹脂を塗りてプレス成形板により室温から 200°C まで 100kg / cm<sup>2</sup> の圧力で加熱圧縮し、200°C で 30 分保証後、冷却してマトリクスラフィーで分析することにより求めた。熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

測定条件  
基材又は複合材料の微粉末を熱分解ガスクロロゲン体又は複合材料の微粉末を熱分解ガスクロロゲン体で分析することにより求めた。熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

測定条件  
基材又は複合材料の微粉末を熱分解ガスクロロゲン体で分析することにより求めた。熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

に住って求めた。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテルと複合材料の混合物量<sup>1</sup> × 热重残渣

$$\frac{\text{クロロホルム}}{\text{混合物量} \times 100(\%)}$$

（1 - 基材の热重残渣） × 热重前の重さ

た。

#### 7. 構造引き剥し法さ

試験体から幅25mm、長さ100mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に5mmの波を引張り試験体を引き剥し、その波の力が最小値を示した。いずれの実施例についても良好な繊維性、耐トリクロエチレン性、耐電特性、ハンダ耐熱性、構成割合を示した。

一方、硬化後の表面成分の構造を確認するため、以下のようない解分析を行った。

まず最初に試験体のFT-IR(近赤外反射法)を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル骨格の存在を確認した。その主要なピークの強度は次の通りである。

$\nu_{as}$ Cs, CH <sub>3</sub> (1381cm <sup>-1</sup> )	*
$\nu_{asO-C}$ (1190cm <sup>-1</sup> )	
同時に1700cm <sup>-1</sup> にTACに起因するカルボニル基の吸収が確認された。	
次に硬化物の微粉末を重クロロホルム(CDCP)中に23°Cで12時間浸透し、クロロホルム抽出液ポリフェニレンエーテル骨格成分を抽出した。この重クロロホルム溶液をNMRを抽出させ、繰返し、メタノール洗浄を3回繰り返し、80°Cで14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量をTHF 8.0gに溶解させ、-15°Cに冷却した。ここに窒素雰囲気下にリチウムシソプロピラミドのTHF溶液(1.2セロル/ミリ)400μlを加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール10gに投げてポリマーを析出させ、繰返し、メタノール洗浄を4回繰り返し、80°Cで14時間乾燥させた。得られたポリマーの <sup>1</sup> H-NMRを測定したところ、もとのアリル基は <sup>1</sup> H-NMRでは目付489/ν <sub>as</sub> Cs, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> (3027-2852cm <sup>-1</sup> ), 1.9~2.2ppm (PPEのメチル基) 1.9~2.2ppm (TACの-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) 4.3ppm 上記のガラスクロロホルム溶媒では目付1059/ν <sub>as</sub> Cs-C-C (1600cm <sup>-1</sup> ), ν <sub>as</sub> C-C (1470cm <sup>-1</sup> ) 111%であった。30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した結果は0.63であった。	

#### 4.9ppm (TACの-CH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>) \*

上記のポリマーを用い、表-1の組成で実施例1~5と同様に合成を行った。実施例6では目付4.8~5.0ppm (PPEの-CH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>) \*, 5.2~5.5ppm (TACおよびTACの-CH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>) \* うち成織性と織縫安定性は良好であった。

#### 5.6~6.0ppm (TACおよびPPEの-CH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub>) \*

上記の構造化複合材料を実施例1~5と同様にプレス成形し硬化させた。35μmの織縫を所定範囲に用い、圧力100kg/cm<sup>2</sup>で200°Cにて1時間加熱圧縮した。実施例1~5で述べた方法にしたがって織性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な結果を得た。

#### 6.3~6.6ppm (PPEのフェニル基) \*

実施例6, 7 硬化性ポリフェニレンエーテル骨格の合成 PPE-1ヒドロキシルチオムの組成を表え実施例1~5と同様にFT-IR(低波数反射法)および重クロロホルム抽出物の<sup>1</sup>H-NMRを測定した。いずれの実施例においてもFT-IRの測定からポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方<sup>1</sup>H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル骨格と同じ構造およびTACが確認された。

ム溶液で測定した粘度数は0.63であった。  
実施例9, 10では2.2-BIS(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを量化して特に二官能性ポリフェニレンエーテル(30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c=0.40$ のもの) 350gをTHF 1.0lに溶解させ、ナ-ブチルリチウム(1.5モル/l)、ヘキサン溶波50mlを加えて窒素雰囲気下、40°Cで1時間反応させた。得いてプロパルギルブロマイド103gを加え、40°Cのままさらに20分間反応した。最後に水-2.8Jとメタノール2.8Jの混合溶波を加え、ポリマーを析出させた。難過とメタノール洗浄を4回繰り返した後、80°Cで14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。<sup>1</sup>H-NMRによりもとめたプロパルギル基の収率は6%で、30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c=0.43$ であった。

#### 実施例8では目付1059/ν<sub>as</sub> Cs-C-C

ム溶液で測定した粘度数は0.63であった。  
実施例9, 10では2.2-BIS(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に2,6-ジメチルフェノールを量化して特に二官能性ポリフェニレンエーテル(30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c=0.40$ のもの) 350gをTHF 1.0lに溶解させ、ナ-ブチルリチウム(1.5モル/l)、ヘキサン溶波50mlを加えて窒素雰囲気下、40°Cで1時間反応させた。得いてプロパルギルブロマイド103gを加え、40°Cのままさらに20分間反応した。最後に水-2.8Jとメタノール2.8Jの混合溶波を加え、ポリマーを析出させた。難過とメタノール洗浄を4回繰り返した後、80°Cで14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。<sup>1</sup>H-NMRによりもとめたプロパルギル基の収率は6%で、30°C, 0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/c=0.43$ であった。

#### 実施例8では目付1059/ν<sub>as</sub> Cs-C-C

ム溶液で測定した粘度数は0.63であった。  
実施例9ではTACが確認された。  
比較例1~3  
表-1に示したように着色剤、着色助剤を用いて4種類の測定を確認した。比較例2では、着色剤のみを用い、着色助剤は用いなかった。いずれも着色性は差し支えなかった。

#### 以上実施例1~10で得た構造化複合材料まで

は純織体のうち、実施例2, 5, 10の3種類につ

試験番号	温度(℃)	時間(h)	溶剤/c	活性化剤/TAC PPETAC	初期成 分	初期成 分(TAC) 初期成 分(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	初期成 分(%)			初期成 分(%)	初期成 分(%)	初期成 分(%)	初期成 分(%)
							ガラスコロイド	ガラスコロイド	ガラスコロイド				
実験番1	アリル	13	0.59	95	51(M)	3	10	2	ガラスコロイド	35	0	0	0
実験番2	アリル	13	0.59	65	151(M)	3	10	2	ガラスコロイド	35	0	0	0
実験番3	アリル	13	0.59	60	40(M)	3	10	4	ガラスコロイド	35	0	0	0
実験番4	アリル	13	0.59	60	20(M)	3	5	3	ガラスコロイド	35	0	0	0
実験番5	アリル	13	0.59	60	20(M)	3	10	2	ガラスコロイド	30	0	0	0
実験番6	アリル	5	0.59	70	20(M)	3	15	5	ガラスコロイド	70	0	0	0
実験番7	アリル	20	0.59	90	10(M)	3	15	5	石英クロス	50	0	0	0
実験番8	プロピアル	11	0.53	80	20(M)	3	10	1	ガラスコロイド	50	0	0	0
実験番9	プロピアル	6	0.43	90	10(M)	3	10	2	ガラスコロイド	20	0	0	0
実験番10	プロピアル	6	0.43	60	40(M)	3	10	4	石英クロス	50	0	0	0
比較番1	アリル	13	0.59	65	151(M)	3	0	0	ガラスコロイド	35	0	0	0
比較番2	アリル	13	0.59	65	151(M)	3	10	0	ガラスコロイド	35	0	0	0
比較番3	プロピアル	11	0.53	90	10(M)	3	0	0	ガラスコロイド	35	0	0	0

a) : 1.5-2-メチル-2-5-(1-ブチルバーキシ)ヘキサン-3

b) : ○…裏面がアリルでべたつきのフィルムが形成された

c) : ○…空気、3か月放置してモルタルはぼれなかった

第2回実験報告書

活性化 温度 (℃)	活性化 時間 (分)	溶剤 種類	活性化 剤 濃度 (%)	初期成 分	初期成 分(TAC) 初期成 分(Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	初期成 分性質		初期成 分(%)	初期成 分(%)	初期成 分(%)	初期成 分(%)	初期成 分(%)
						外観	外観 (IR)					
実験番1	200	20	11	4.1	2.4	v-0	5.3	○	○	2.6	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
実験番2	200	30	11	3.0	3.5	v-0	4.5	○	○	2.8	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6
実験番3	200	30	11	3.2	18.2	v-0	4.0	○	○	2.9	3.0×10 <sup>-3</sup>	1.7
実験番4	240	30	11	2.7	3.6	v-1	4.7	○	○	2.8	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
実験番5	200	30	11	2.9	4.2	v-4	3.2	○	○	3.0	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6
実験番6	200	44	2.5	12.2	1.4	v-0	1.9	○	○	3.5	4.0×10 <sup>-3</sup>	1.4
実験番7	200	44	3.1	2.9	v-4	v-6	○	○	○	2.9	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
実験番8	240	30	11	2.9	6.9	v-1	3.2	○	○	2.0	1.0×10 <sup>-3</sup>	1.5
実験番9	240	30	11	2.5	0.19	v-0	5.1	○	○	2.1	1.5×10 <sup>-3</sup>	1.7
実験番10	240	30	11	1.7	17.2	v-0	1.5	○	○	2.9	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.7
比較番1	200	30	11	3.1	3.5	III	3.1	○	○	2.6	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.7
比較番2	200	30	11	3.3	2.9	III	3.2	○	○	2.6	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6
比較番3	200	30	11	3.2	3.3	III	3.9	○	○	2.6	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.6

## (説明の結果)

はトリアルキルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためである。

本説明の第2である優化性質化組合せ材の特徴をまとめよう。まず第1にキャスティング法による成膜性に優れている点である。例えばボリ(2-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などは通常幅広い用いられるボリフェニレンエーテルでは、薄膜成膜性がほとんど無いために、組合せ材においては、可塑剤と遮光剤の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させることなく優れた耐候性を付与することができた。これに対し本説明に用いられるアルキルシアヌレートおよびノルマルギル基を有するアルキル基およびノルマルギル基で置換されたボリフェニレンエーテルでは、それ自体の成膜性が極めて優れているために表面性に優れた複合材料を得ることができた。しかも表面のべつつきが無く取り扱い性にも優れていた。次に第2の特長は、その耐候性がはるかに大きいものである。トリアリルシアヌレートおよびトリアルキルシアヌレートを含まないボリフェニレンエーテルのみの優化性質化複合材料が、トリロロエチレン中の高濃度により著しく脆弱し、外観の変化がはるかに大きいのにに対し、本説明の複合材料は同じ効果でも脆弱は小さく、外観の変化も認められなかった。

第3の特長は、ガラス転移温度が低く優れた耐候性が行いややすい点である。これはトリアルキルシアヌレートおよびノルマルギル基を含むアルキルシアヌレートが銀色化しないことである。

13 国平2-233758 (19)

株式会社 化成工業株式会社  
代表者 井里士 野崎 横一也

手稿補正箇（自界）

6. 精正の内容

1. 事件の概要 平成11年特許審査第53939号

2. 発明の名称 離燃化合材料

3. 権利主とする者 事件との関係 特許出願人  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(003) 旭化成工業株式会社

4. 代理人 代 球 丸 一  
郵便番号 104  
東京都中央区新富1丁目3番9号  
アマビールビル2階  
電話 03-3297-3607  
FAX 03-3297-3608

弁護士(7549) 野崎 勝也

5. 権利主の特許権の取扱い および  
「発明の詳細な説明」の欄  
方言書

6. 権利主の特許権の取扱い および  
「発明の詳細な説明」の欄  
方言書

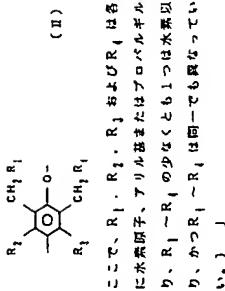
「離燃化合材料」の間に「該」を挿入する。  
(1) 同第12頁第3行にある「Q ( H )<sup>2</sup>」を  
「Q → H)<sup>1</sup>」と補正する。  
(4) 同第12頁第6行にある「得らえる」を「母られ  
る」と補正する。  
(5) 同第11頁下から11行にある「N a S b<sub>2</sub> O<sub>3</sub>」を  
「N a S b O<sub>3</sub>」と補正する。  
(6) 同第11頁下から11行にある「離燃性複合材料」  
を「離燃複合材料」と補正する。  
(1) 同第11頁第3行にある「(i)」を「(ii)」と  
～(iii)と補正する。  
(1) 同第11頁第3行にある「(i)」成分の配合割合  
や、「透材」を削除する。  
(4) 同第11頁第7行にある「付与されず」を「改善  
されず」と補正する。  
(1) 同第13頁第10行にある「復合する」を「質合  
化する」と補正する。

近道

(ア) 同第19頁第7行にある「付与されず」を「改め  
されず」と補正する。

(イ) 同第19頁第10行にある「候合する」を「協  
化する」と補正する。





(ここで、R<sub>1</sub>・R<sub>2</sub>・R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は各々独立に水素原子、アリル基またはプロペルキル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> の少なくとも 1 つは水素以外であり、かつ R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub> は同一でも異なっていてもよい。)